

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-332985

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

(51)Int.Cl.

G01N 27/41

(21)Application number : 04-165449

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 02.06.1992

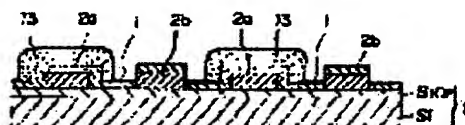
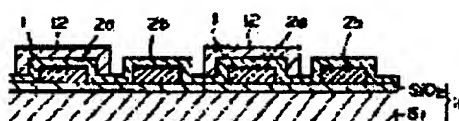
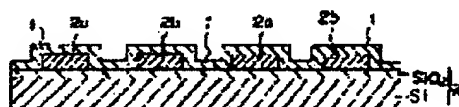
(72)Inventor : KAJIMA TAKAFUMI  
NAKAMURA KATSUAKI  
ISHIBASHI ATSUNARI  
KATO YOSHINORI

## (54) SENSOR ELEMENT OF OXYGEN SENSOR AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a planer type sensor element suitable for mass-production that has a porous gas diffusion layer with high reproducibility and a stable limit current characteristics, and its production method.

CONSTITUTION: A least a pair of electrode 2a and 2b or more are formed on one side of an insulating substrate 10, and after a zirconium compound ion conductor 1 is formed on the electrodes 2a and 2b and the substrate 10 on electrode formation side, a Zr-Y layer 12 is formed as to cover the electrode 2a on cathode side. Then the Zr-Y layer 12 of the electrode 2a on the cathode side is changed to a porous  $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  layer through an anode oxidation method to form a porous gas diffusion layer 13 on the electrode 2a on cathode side.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-332985

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 1 N 27/41

7235-2J

G 0 1 N 27/46

3 2 5 D

7235-2J

3 2 5 J

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-165449

(22)出願日 平成4年(1992)6月2日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 鹿嶋 孝文

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電

線株式会社内

(72)発明者 中村 克明

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電

線株式会社内

(72)発明者 石橋 功成

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電

線株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光

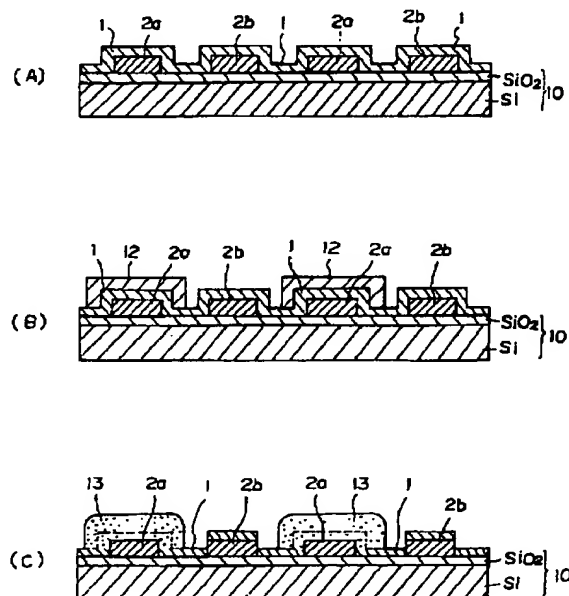
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素センサのセンサエレメントとその製造方法

(57)【要約】

【目的】 再現性の高い多孔性ガス拡散層を備え、安定した限界電流特性を有すると共に、量産性にも適したプレーナ型のセンサエレメントと、その製造方法を提供すること。

【構成】 絶縁性基板10の片面に少なくとも一対以上の電極2a、2bを形成し、次いで、ジルコニア化合物イオン伝導体1を上記電極2a、2b及び電極形成側の絶縁性基板10上に形成した後、カソード側電極2a部分を覆うようにしてZr-Y層12を形成し、次いで、陽極酸化法により、カソード側電極2a部分のZr-Y層12をポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に変化させ、カソード側電極2a上に多孔性ガス拡散層13を形成したこと。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板の片面に形成された少なくとも一対以上複数対の電極と、該電極及び電極形成側の絶縁性基板上に形成されたジルコニア化合物イオン伝導体と、前記電極の一方のカソード側となる電極上面に形成された多孔性の酸化ジルコニア、又は酸化ジルコニア化合物よりなるガス拡散層と、からなることを特徴とする酸素センサのセンサエレメント。

【請求項2】 絶縁性基板の片面に少なくとも一対以上複数対の電極を形成し、次いで、ジルコニア化合物イオン伝導体を上記電極及び電極形成側の絶縁性基板上に形成した後、カソード側電極部分を覆うようにしてZr-Y層を形成し、次いで、陽極酸化法により、カソード側電極部分のZr-Y層をポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に変化させ、カソード側電極上に多孔性ガス拡散層を形成したことを特徴とする酸素センサのセンサエレメントの製造方法。

【請求項3】 センサエレメントのカソード側電極を「プラス」、センサエレメント以外のものを対向電極の「マイナス」として、陽極酸化を行ない、多孔性ガス拡散層を形成した請求項2記載の酸素センサのセンサエレメントの製造方法。

【請求項4】 センサエレメントのカソード側電極を「プラス」、対向電極としてセンサエレメントのアノード側電極を「マイナス」として、陽極酸化を行い、多孔性ガス拡散層を形成した請求項2記載の酸素センサのセンサエレメントの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種雰囲気中の酸素濃度の測定に利用される酸素センサのセンサエレメントと、その製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸素センサのセンサエレメントの基本構成は、図3に示すように、ジルコニア化合物イオン伝導体1（例えば、安定化ジルコニアよりなる。以下、イオン伝導体という）の表裏対向面に電極2a、2bを形成し（例えば、白金ペーストを円盤状にスクリーン印刷して焼成する）、イオン伝導体1の電極2a側に、ガス拡散孔3と加熱用ヒータ4を形成した（例えば、抵抗体ペーストをC字状にスクリーン印刷して焼成する）キャップ5（例えば、セラミック材、フォスフェライト材等よりなる）がガス拡散室6を介在して環状の封止材7により封着されている。

【0003】そして、電極2a、2b間及び加熱用ヒータ4に電圧を印加することにより（電極2aをカソード側、電極2bをアノード側とする）、所定の加熱温度（約350℃）において、ガス拡散孔3-ガス拡散室6-電極2a-イオン伝導体1-電極2bの酸素ガスの移行（矢印にて示す）に伴う酸素ポンピング作用による酸

素イオンをキャリアとする電流が電極2a、2b間に流れる。この電流は電圧-電流特性における電圧のある領域でフラットになり（限界電流という）、この限界電流と酸素濃度とが1対1の関係にあることから、一定電圧を印加して、そのときの限界電流値より酸素濃度を検出することができるものである。

【0004】図4は、他の例を示すもので、イオン伝導体1にガス拡散孔3を設け、電極2a、2bを環状に形成したものである。

【0005】図5は、電極2a側のイオン伝導体1に塗布したカーボン等の高沸点材の表面に、セラミック粉等をブレンドした結晶化ガラスを塗布して焼成し、高沸点材のガス化によってガス拡散室6を形成したものである。

【0006】図6は、電極2a上及びイオン伝導体1上に直接前記図5と同一の方法を施すことにより、ガス拡散室6とガスを透過する多孔性ガス拡散層8を同時に形成し、キャップを省略した薄型のものである。

【0007】また、前記の電極2a、2bをイオン伝導体1の表裏対向面に形成したものに代えて、図7及び図8に示すように、電極2a、2bをイオン伝導体1の片面上に形成したプレーナ型のものも提案されている。即ち、図7（A）（B）に示すように、イオン伝導体1の片面上に形成した電極2a、2bの少なくとも電極2a（カソード側となる）上に、結晶化ガラス等の絶縁性セラミックスに、ジルコニア、ステアタイト、アルミナ、フォスフェライト等を配合してなる多孔質材をスクリーン印刷して焼成し、多孔性ガス拡散層9を形成したものであり（図7（A）は電極2aに、図7（B）は電極2a、2bの双方にそれぞれガス拡散層9を形成）、酸素ガスは矢印のように移行する。

【0008】図8（A）（B）は、表面にSiO<sub>2</sub>を有するシリコン基板（SiO<sub>2</sub>/Si基板）10に形成した電極2a、2bの少なくとも電極2a（カソード側となる）上にスパッタリングによって多孔性ガス拡散層11を形成したものであり（図8（A）は電極2aに、図8（B）は電極2a、2bの双方にそれぞれガス拡散層11を形成）、酸素ガスは矢印のように移行する。なお、上記多孔性ガス拡散層11は、前記図7の多孔性ガス拡散層9と同一の多孔質材をスクリーン印刷して焼成したものである。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記の図3～図6に示す従来のセンサエレメントは、イオン伝導体1の表裏対向面に電極2a、2bを形成したもので、加工プロセスが複雑であり、量産性に不向きである。また、表裏対向面に電極を形成した場合、その酸素ガスのポンピング作用に伴う酸素イオンをキャリアとする電流特性は、イオン伝導体1の厚さの影響が大きく、よってイオン伝導体1の厚さの精密なコントロールが要求される。

【0010】また、前記の図7～図8に示す従来のセンサエレメントは、多孔性ガス拡散層9、11の多孔性にバラツキが多く、ある一定範囲内のガス拡散レベルを維持することが困難で、再現性に欠け、安定した限界電流特性が得られないという不都合な点がみられた。

【0011】本発明は、かかる事情に鑑みなされたもので、プレーナ型のセンサエレメントにおいて、再現性の高い多孔性ガス拡散層を備え、安定した限界電流特性を有すると共に、量産にも適した酸素センサのセンサエレメントと、その製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の目的を達成するために、酸素センサのセンサエレメントは、絶縁性基板の片面に形成された少なくとも一対以上複数対の電極と、該電極及び電極形成側の絶縁性基板上に形成されたジルコニア化合物イオン伝導体と、前記電極の一方のカソード側となる電極上面に形成された多孔性の酸化ジルコニア、又は酸化ジルコニア化合物よりなるガス拡散層と、からなることを特徴とする。

【0013】また、このセンサエレメントの製造方法は、絶縁性基板の片面に少なくとも一対以上複数対の電極を形成し、次いで、ジルコニア化合物イオン伝導体を上記電極及び電極形成側の絶縁性基板上に形成した後、カソード側電極部分を覆うようにしてZr-Y層を形成し、次いで、陽極酸化法により、カソード側電極部分のZr-Y層をポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に変化させ、カソード側電極上に多孔性ガス拡散層を形成したことを特徴とする。

【0014】そして、前記の多孔性ガス拡散層の形成は、センサエレメントのカソード側電極を「プラス」、センサエレメント以外のものを対向電極の「マイナス」として、あるいはセンサエレメントのカソード側電極を「プラス」、対向電極としてセンサエレメントのアノード側電極を「マイナス」として、陽極酸化を行なうものである。

#### 【0015】

【作用】カソード側電極部分を覆うZr-Y層を陽極酸化することにより、カソード電極に接していたZr-Y層を中心にポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に変化し、結果的にジルコニア化合物イオン伝導体と良好な接合体をもった多孔性ガス拡散層が得られる。

#### 【0016】

【実施例】本発明に係る酸素センサのセンサエレメントの製造方法について図面を参照して説明する。なお、従来例と同一部品には同一符号を付し、加熱用ヒータについては説明を省略する。

【0017】図1(A)に示すように、Si板(例えば、0.2mm厚)の表面にSiO<sub>2</sub>膜(例えば、1000オングストロム厚)を形成した絶縁性基板10(例えば、5mm角×0.2mm厚)上に、少なくとも一対以上

複数対の電極2a、2b(例えば、白金ペーストをスクリーン印刷して焼成、100μm幅で100μm間隔、4000オングストロム厚)を形成する(実施例では2対のものを示す)。

【0018】次いで、電極2a、2b及び絶縁性基板10の表面にジルコニア化合物イオン伝導体1をスパッタリングにより焼成する(例えば、ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はZrO<sub>2</sub>-3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3000オングストロム厚)。

【0019】次に、図1(B)に示すように、カソード側電極となる電極2aの部分を覆うようにスパッタリングによりZr-Y層12を形成する(例えば、200μm幅、4000オングストロム厚)。

【0020】次に、前記のセンサエレメントを電解槽(例えば、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液を収容)中に入れ、陽極酸化を行う。この際、センサエレメントのカソード側電極2aを「プラス」、対向電極としてセンサエレメント以外の例えばステンレス鋼、白金、銅等の金属板を「マイナス」として陽極酸化を行う手法と、センサエレメントのカソード側電極2aを「プラス」、対向電極としてセンサエレメントのアノード側電極2bを「マイナス」として陽極酸化を行う手法が採用される。

【0021】陽極酸化により、図1(C)に示すように、カソード側電極2a部分の両側を中心に、Zr-Y層12がポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に変化し、多孔性ガス拡散層13が焼成される。この多孔性ガス拡散層13は、Zr-Y層からポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に変化したので、ジルコニア化合物イオン伝導体1との接合性も良好となる。

【0022】而して、本発明の前記製造方法は、図2に示すように、SiO<sub>2</sub>/Siの絶縁性基板10に複数対の電極2a、2bをクシ型に形成したものにも適用することができ、製造後、所要の電極数に応じてカットすればよく、生産性が向上する。

【0023】前記の製造方法によって得たセンサエレメントの50個を抽出して、同一条件で限界電流特性を試験したところ、80～88μAの狭い範囲に収まり、再現性の高いことが確認された。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明は次の効果を有する。

(a) カソード電極上にZr-Y層を形成した後、陽極酸化をするので、ポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の多孔性ガス拡散層を容易に形成することができる。

(b) 陽極酸化法の電流・電圧を固定条件にすることにより、再現性の高い多孔性ガス拡散層が得られ、安定した限界電流特性を有する信頼性の高い酸素センサが得られる。

(c) Zr-Y層のポーラスなZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層への変化が連続的であるので、ジルコニア化合物イオン伝導体との接合性も良好で、耐久性の優れた酸素センサ

が得られる。

(d) 製造が簡単で、量産性に適する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の一実施例を示す説明図である。

【図2】本発明の製造方法を実施する他の電極配置図である。

【図3】従来の酸素センサのセンサエレメントの縦断面図である。

【図4】従来の他の酸素センサのセンサエレメントの縦断面図である。

【図5】従来の他の酸素センサのセンサエレメントの縦断面図である。

【図6】従来の他の酸素センサのセンサエレメントの縦断面図である。

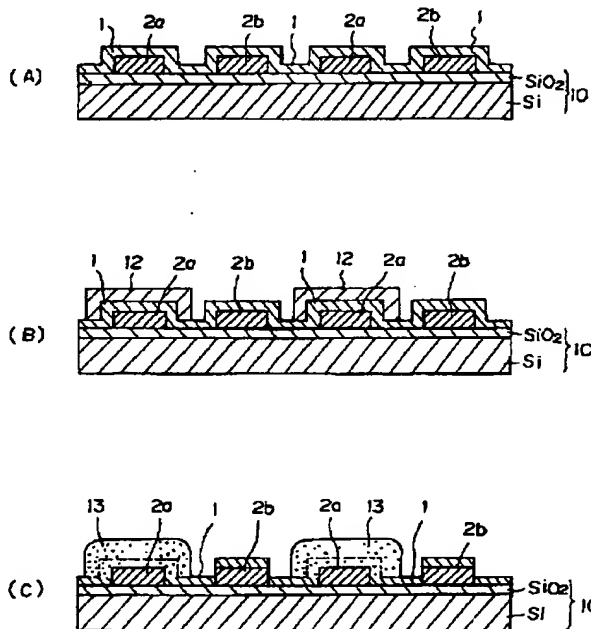
【図7】従来のプレーナ型の酸素センサのセンサエレメントの縦断面図である。

【図8】従来の他のプレーナ型の酸素センサのセンサエレメントの縦断面図である。

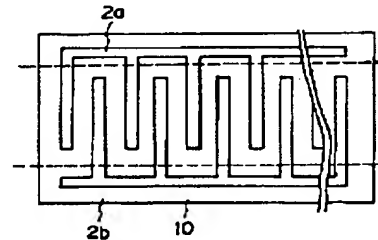
【符号の説明】

- 1 ジルコニア化合物イオン伝導体
- 2a カソード電極
- 2b アノード電極
- 10 絶縁性基板
- 12 Zr-Y層
- 13 多孔性ガス拡散層 ( $ZrO_2 - 8Y_2O_3$  層)

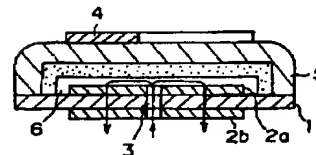
【図1】



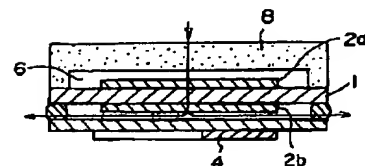
【図2】



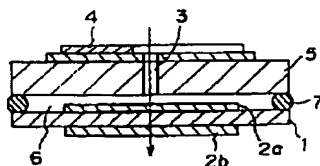
【図5】



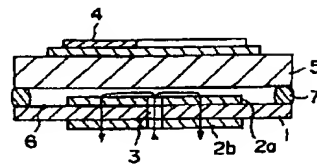
【図6】



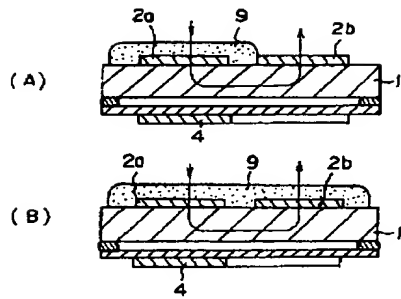
【図3】



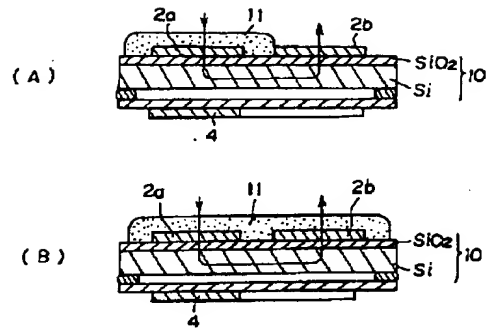
【図4】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 嘉則  
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内